

1,3-ジフェニル-1,3-プロパンジアミンを配位子とするコバルト(?)錯体の合成と分光化学的性質

著者	荒川 純雄
号	502
発行年	1976
URL	http://hdl.handle.net/10097/24011

氏名・（本籍）	荒川純雄
学位の種類	理学博士
学位記番号	理博第 502 号
学位授与年月日	昭和 51 年 11 月 24 日
学位授与の要件	学位規則第 5 条第 1 項該当
研究科専攻	東北大学大学院理学研究科 （博士課程）化学第二専攻
学位論文題目	1, 3 -ジフェニル- 1, 3 -プロパンジアミンを配位子とする コバルト(Ⅲ)錯体の合成と分光化学的性質
論文審査委員	（主査） 教授 齋藤 一 夫 教授 田 中 信 行 教授 旗 野 昌 弘

あら かわ すみ お
荒 川 純 雄

学位の種類 理 学 博 士

学位記番号 理博第 502 号

学位授与年月日 昭和51年11月24日

学位授与の要件 学位規則第5条第1項該当

研究科専攻 東北大学大学院理学研究科
(博士課程)化学第二専攻

学位論文題目 1,3-ジフェニル-1,3-プロパンジアミンを配位子とするコバルト(Ⅲ)錯体の合成と分光化学的性質

論文審査委員 (主査) 教授 齋藤 一 夫 教授 田中 信行
教 授 旗 野 昌 弘

論 文 目 次

第一章 序 論
第二章 配位子合成
第三章 錯体の合成
第四章 錯体の立体化学
第五章 錯体の円二色性
第六章 総 括

論文内容要旨

第一章 序 論

Pasteur の酒石酸塩の研究に始まる光学活性研究の流れと, Werner の配位説に始まる金属錯体の立体化学研究の流れとがどのように合流し, 今日光学活性金属錯体が活発に研究されているのか, その経緯を歴史的に跡付けた。

さらに, ここ20年の間に急速に発展していった光学活性錯体研究の中で, 本研究を位置づけるために, 関連した従来の研究を概観した。その際, 本研究で初めて取りあげられた配位子である1,3-ジフェニル-1,3-プロパンジアミン(dppn)は, フェニル側鎖を有し, 六員キレート環をつくること, さらに錯体の分光化学的性質のうち円二色性(CD)に注目して, 次の三つの問題について述べた。

第一に, 五員キレート環を形成するC-フェニル置換ジアミンを含む遷移金属錯体のCD, 第二に, 光学活性金属錯体のCDに対する隣接効果と配置効果, 第三に, 六員キレート環を形成するジアミンの遷移金属錯体の立体化学である。

このような従来の研究を踏まえて, 本研究の目的を以下のように設定した。第一に, 五員環をつくるC-フェニル置換ジアミンのプラセオ型錯体のCDに及ぼすフェニル基の影響を, 本研究でとりあげたdppn錯体について明らかにすること。第二に, dppnを含む $[\text{CoN}_6]^{3+}$ 型錯体のCDは, dppnキレート環の配置様式によってどのように変化するのか, 光学活性なdppnによる隣接効果どうしに加成性は成立するのか否かという問題を, フェニル側鎖をもち五員環をつくるスチルベンジアミン(stien)錯体を比較の対象として究明すること。第三に, Co(Ⅲ)まわりの不斉とジアミンキレート環の不斉な配座が, 錯体の電荷移動(CT)帯領域のCDスペクトルにどう反映するかという点から, それらの絶対配置あるいは絶対配座の推定について検討することである。

これらの目的を成就するための研究対象として, コバルト(Ⅲ)錯体を選択した理由を述べた後, 各章の内容に簡単に触れて本論文の概要とした。

第二章 配位子の合成

本研究で初めて取りあげられたdppnを, キレート環の配座異性の問題に関連して位置づけた。

その新規合成法は, 従来の方法と比較して反応段階の数, 収率, 大量入手が可能という点で優れている。その合成手順を具体的に述べた。

dppnはラセミ体とメソ体を生ずるので, その両者の分離方法として有用なdppnの塩酸塩ないし酒石酸塩のエタノールからの分別再結晶について詳しく述べ, 両方法の利害得失にも触れた。

ラセミ体の分割は, 分割剤としてジベンゾイル-(+)-酒石酸, 溶媒としてメタノール・エーテル

系を選択することにより初めて成功した。この分割手順を詳しく述べた。

第三章 錯体の合成

種々のタイプの光学活性な錯体のCDおよび電子スペクトルを相互に比較することにより、キレート環のCo(Ⅲ)まわりの数と配置様式、員数、側鎖の種類、配座はそれらのスペクトルにどのような影響を及ぼすかを明らかに出来ると考えた。そこで「合成計画」としてまず、アミノ窒素のみを配位基としてもつ $[\text{CoN}_6]^{3+}$ 型錯体と $\text{trans}-(\text{CoX}_2\text{L}_2)^+$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{CN}$, $\text{L}=\text{ジアミン}$)型錯体を合成目標にした。

$[\text{CoN}_6]^{3+}$ 型錯体は、 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ と $[\text{Co}(\text{en})]^{3+}$ の両基本錯体の配位子を二座配位子 L ($\text{L}=\text{S}, \text{S}(\text{R}, \text{R})\text{-dppn}$, $\text{R}, \text{S}\text{-dppn}$, $\text{R}, \text{R}\text{-2,4-ペンタンジアミン}(\text{ptn})$, $\text{S}, \text{S}\text{-stien}$, $\text{R}, \text{S}\text{-stien}$)置換したものである。

$\text{trans}-(\text{CoX}_2(\text{S}, \text{S}\text{-dppn})_2)^+$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{CN}$)は、 $[\text{CoN}_6]^{3+}$ 型錯体にくらべ対称性は低く、第I吸収帯の分裂が期待され、電子状態の帰属も容易であるため、新しい配位子を含む錯体合成の一つの目標として適当である。また、フェニル側鎖をもち五員環をつくるジアミンのブラセオ型錯体の特異なCDを示す原因を究明する上で、この錯体は重要である。

「合成方法」として、本研究で取りあげた錯体の合成に際して、一貫してCo(Ⅲ)錯体を合成原料にした理由と合成原料の選択について述べた。

本研究で合成した28種の新錯体の合成・分離・単離手順を「合成各論」で詳しく述べた。例えば、 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{L}]^{3+}$ および $[\text{Co}(\text{en})_2\text{L}]^{3+}$ はそれぞれ、ジメチルスルホキシド(DMSO)中で $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_5]^{3+}$ および $\text{cis}-(\text{CoCl}_2(\text{en})_2)^+$ と L との反応により合成した。 cis -および $\text{trans}-(\text{Co}(\text{NH}_3)_2\text{L}_2)^{3+}$, $\text{trans}-(\text{Co}(\text{CN})_2\text{L}_2)^+$, $[\text{CoL}_3]^{3+}$ はすべて $\text{trans}-(\text{CoCl}_2\text{L}_2)^+$ を合成原料にそれぞれ液体アンモニア、DMSO中での CN^- , DMSO中での L との反応により合成した。

第四章 錯体の立体化学

本研究で合成した錯体のカラムクロマトグラフィーにおける挙動、電子およびプロトン磁気共鳴(pmr)スペクトルの結果と従来の知見とを比較し、それらの立体化学を明らかにした。

4・1 カラムクロマトグラフィーの節では、一連の $[\text{CoN}_6]^{3+}$ 型錯体すなわち cis -および $\text{trans}-(\text{Co}(\text{NH}_3)_2\text{L}_2)^{3+}$ ($\text{L}=\text{S}, \text{S}\text{-dppn}$, $\text{S}, \text{S}\text{-stien}$), $[\text{Co}(\text{en})_2\text{L}]^{3+}$ ($\text{L}=\text{S}, \text{S}\text{-dppn}$, $\text{R}, \text{S}\text{-dppn}$, $\text{S}, \text{S}\text{-stien}$, $\text{R}, \text{S}\text{-stien}$, $\text{R}, \text{R}\text{-ptn}$), $[\text{CoC}(\text{S}, \text{S}\text{-dppn})_3]^{3+}$ の各異性体をSP-セファデックスカラムにより分離した際の溶離順について、a 溶離順とCo(Ⅲ)まわりの絶対配置との関係・b 溶離順とキレート環の配座との関係・c 溶離順と溶離剤という観点から考察した。

4・2 pmr スペクトルの節では、種々のdppn錯体のpmr スペクトルから求めたカップリ

ング定数 J_{H-H} に対して、ptnキレート環の配座と J_{H-H} に見い出された関係を適用することにより、六配位八面体型コバルト(Ⅲ)錯体におけるdppnキレート環の配座を推定した。

それにより、メソー-dppnキレート環はチェア配座を、ラセミー-dppnキレート環はスキュー配座をとることが明らかとなった。

4・3 電子スペクトルの節では、本研究で合成した錯体の第Ⅰ吸収帯の位置について、ⅰキレート環の配置による影響、ⅱキレート環の配座による影響、ⅲキレート環上の置換基の電子的影響という観点から考察した。

第五章 錯体の円二色性

はじめに、ラセミー-dppnの光学分割により得られた(+)-dppnの絶対配置は、trans-[CoCl₂(+)-dppn]₂]⁺のCDスペクトルと対応するR,R-ptn錯体のそれとの比較により推定し、S,Sと結論した。

一連の[CoN₆]³⁺型錯体すなわち[Co(NH₃)_{6-2x}(S,S-dppn)_x]³⁺(x=1,2)型、[Co(en)_{3-x}L_x]³⁺(x=1,3, L=S, S-およびR, S-dppn)型錯体のCDスペクトルから、S,S-dppnのCo(Ⅲ)に対する隣接効果および配置効果を定量的に算出した。そこで、両効果はdppnの配置様式によって生ずる様々のタイプの錯体構造とどのような関連にあるか、隣接効果のみを示す錯体において、CD強度はdppnの数に比例して加成的に増大するのかという基本的でかつ重要な問題について考察した。

また、対応するstien錯体について得られた結果と上述の結果を比較対照して、キレート環の員数や配座の相違が、CDスペクトルにどのように反映するかを明らかにした。

これらの結果を以下にまとめた。

1. 隣接効果のみを示すモノーおよびトランスビス(二座)錯体間では、stienキレート環(五員環)による隣接効果相互間に加成性が成立し、dppnキレート環(六員環)の場合には成立しない。また、後者のCDスペクトルは著しい溶媒効果を示し、これは、dppnのN原子の不斉な配置に起因すると考えられる。
2. モノ(二座)錯体とトリス(二座)錯体におけるジアミンキレート環による隣接効果は、stien錯体では極めて類似し、dppn錯体では著しく異なる。
3. トリス(二座)錯体とシス・ビス(二座)錯体は、二座キレートがdppnでもstienでも、バタンのよく似た隣接効果曲線を示し、前者のCD強度は後者のそれよりも大きい。
4. トリス(二座)錯体の配置効果は、二座キレートがdppnでもstienでも、シス・ビス(二座)錯体のそれよりもかなり大きい。

trans-[CoCl₂(S,S-dppn)₂]⁺のCDスペクトルについては、キレート環上のフェニル置の影響を見るために、対応するR,R-ptn錯体のそれと比較した。その結果、両六員キレ

ート環錯体の場合には、側鎖のちがいはCDスペクトルに反映されず錯体のCDを支配するものは、もっぱらキレート環のキラルな配座であることが明らかとなった。これは、五員キレート環を形成する stien と C-アルキル置換ジアミンのプラセオ型錯体のCDに見られる現象とは著るしく異なるわけで、 stien キレート環上のフェニル基がどのような効果を錯体のCDに及ぼしているのかという点で、新たな問題を提起したと言える。

Co(Ⅲ)まわり絶対配置とキレート環の絶対配座をそれぞれ、 $[\text{Co N}_6]^{3+}$ とプラセオ型錯体のCT帯領域のCDから推定する問題については、次のことが明らかとなった。第一に、Co(Ⅲ)まわりに不斉をもつ $[\text{Co N}_6]^{3+}$ 型錯体では、本研究でとりあげたジアミンの種類とは関係なく、そのΛ体とΔ体はそれぞれ、CT帯領域において負と正の配置効果を示す。ただし、唯一の例外は、cis- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{S}, \text{S-dppn})_2]^{3+}$ である。第二に、R, R-stien を含むトランスジクロロおよびジシアノ錯体は、CT帯領域において極めてよく似たCDパターンを示し、キレート環の絶対配座はCT帯のCDパターンと対応している。しかし、S, S-dppn 錯体の場合には、その対応は45 kKより高波数側のCT帯に限られる。

第六章 総 括

各章で述べた事柄を相互に関連させながら、本研究の意義を次の諸点に集約して述べた。

dppn の新規合成、そのラセミ体とメソ体の分離、ラセミ体の光学分割、さらに光学活性およびメソ-dppn を含む28種のコバルト(Ⅲ)錯体の合成が本研究により初めて行われた。

これらの錯体には異性体をもつものがあり、その分離方法として、SP-セファデックスカラムクロマトグラフィーは極めて有効であった。

本研究により得られた錯体のCDに関する知見のうち主なものを、本研究の主要目的に対する答えとして以下のように述べた。

- 1) S, S-stien キレート環の隣接効果は、 $[\text{Co N}_6]^{3+}$ 型錯体間でよく類似したCDを与えるのに対し、S, S-dppnキレート環のそれは、錯体種により著るしく異なるCDを示す。
 - 2) プラセオ型錯体のCDに及ぼす側鎖の影響は、同じフェニル側鎖をもちながら、五員環をつくる stien と六員環をつくる dppn とでは著るしく異なる。これは、 stien キレート環上のフェニル側鎖が、錯体のCDにどのような効果を及ぼしているのかという点で、新たな問題を提起した。
 - 3) Co(Ⅲ)まわりの不斉とジアミンキレート環の不斉な配座はそれぞれ、 $[\text{Co N}_6]^{3+}$ 型錯体と trans- $[\text{CoX}_2\text{L}_2]^{+}$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{CN}, \text{L}=\text{ジアミン}$) 型錯体のCT帯領域のCDスペクトルと密接に関連しており、これは、錯体の絶対配置あるいはキレート環の絶対配座を推定する上で、CT帯領域のCDスペクトルがその一つの指標となることを示している。
- 以上述べた知見はCo(Ⅲ)錯体以外の遷移金属錯体にも適用されるか否かを検討した。

論文審査の結果の要旨

本論文はフェニル基を側鎖にもつ6員環キレート配位子1,3-ジフェニル-1,3-プロパンジアミン(dppn)を含むコバルト(Ⅲ)錯体の吸収スペクトルならびに円二色性(CD)に関する研究で6章からなる。

第一章序論においてはこれまでのこの種錯体についての分光化学的研究成果を概観し、研究目標を3大別して明示した。すなわち、①5員環キレートにおいてフェニル側鎖が特異な電子的效果を与えるといわれたが、6員環ではどうか。②6員環キレートについて従来特色とされた諸性質、ことに円二色性に及ぼすいろいろの効果の加成性の有無、③この種錯体においてコバルト(Ⅲ)のd-d遷移領域および電荷移動領域における円二色性の間にどのような関係が存在するか。その関係は5員環キレートなどと差があるか否か。

以下の各章は、この3つの設問の解答をいかに実験的にえたかという線で記されている。第2章は配位子dppnを新たに光学分割するときの方法についてのべたものである。第3章は第1章の設問に答えるために必要な錯体の種類と異性体について考察し、28種の新化合物の合成ならびに精製の分法を記述したものである。第4章は合成した新化合物の立体構造を示した部分であり、カラムクロマトグラフィーの挙動、核磁気共鳴吸収スペクトルなどの結果から立体構造を明らかにした過程を示した部分である。

第5章は、上述のようにして構造の明らかになった錯体の円二色スペクトル(CD)を論じた部分で、本論分の最も主要な構成をなす。その結果を要約すれば次の通りである。

- ① 5員環キレートにおいてフェニル側鎖の与えた特異な影響は6員環の場合は認められない。
このことは対応するメチル側鎖6員環キレート、2,4-ペンタンジアミン錯体との比較ならびにフェニル側鎖5員環キレート、スチルベンジアミン錯体との比較から明らかにされた。
- ② 隣接効果どうしの加成性の不成立はこの6員環キレートの場合も認められた。これはフェニル基の影響というより、6員環の特色と考えられる。
- ③ これらの錯体において、電荷移動吸収帯領域における円二色性の符号は絶対配置とよく対応しており、今後さらに一般則への発展が期待される。

以上のように本論文は従来知見の乏しかった6員環キレートの円二色性について多くの知見を加え、構造錯体化学の発展に有用な成果といえる。荒川純雄が独立した研究者として自立研究を行う能力とその基礎学力を示したものと考え、合格と到定した。